

化学修飾探針を用いる走査型トンネル顕微鏡

Scanning Tunneling Microscopy with Chemically Modified Tips

研究代表者 東京大学大学院理学系研究科 助手 フィリップ・ブールマン
Instructor, Department of Chemistry, School of Science,
The University of Tokyo, Philippe BUHLMANN

Tailored chemical modification of scanning tunneling microscopy (STM) tips is a promising method for the recognition of specific chemical species and functional groups in STM images. We previously showed this for the first time by using gold tips modified with hydrogen-bond acceptors. In the present study, it was shown that similar contrast enhancements can also be obtained with tips that are modified with hydrogen-bond donors. Preliminary results with a diether sample also showed that this new STM method is not only sensitive to the type of imaged functional groups but also to their sterical orientation. With a view to extending this method to sample-tip interaction types other than hydrogen bonds, various porphyrins were synthesized and imaged.

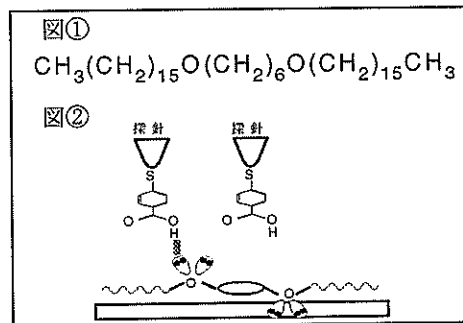
1. 研究目的

走査型トンネル顕微鏡(STM)は、表面電子構造の分子レベルの分解能でのキャラクタリゼーションに用いられるが、試料表面で異なる原子や官能基を識別することは困難である。これまでに我々は、STM 探針を自己集合膜(SAM)や導電性ポリマーで修飾し、探針に修飾した分子と試料分子との間の水素結合に基づき、表面に存在する特定官能基を選択的にSTM 像中で明るい部分として初めて検出した。本研究では、電極反応における電子移動と STM におけるトンネル効果による電子の移動との類似性に着目し、STM 探針を化学修飾することにより、様々な化学的相互作用に基づく情報をSTM 像に付加することを目的とする。

2. 研究経過

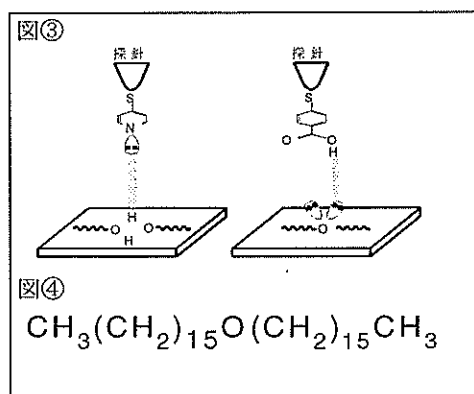
本研究室における以前の研究で観察された STM 像における水素結合性官能基の部位のコントラストの変化は、強い水素結合を形成できる官能基を有する分子が修飾された探針ほど頻繁に観察されるこ

とが見出され、このことからコントラストの変化は試料と探針を修飾した分子との水素結合に基づくことが示された。一方で水素結合の強さは、その結合角(例えば、B:とHAならばB··H-Aにより形成される角)により変化することが知られている(180°で最大)。そこで、本研究では新たに上記のコントラストの変化が探針修飾分子と試料の水素結合の結合角に依存しないかを検討することとした。そのため、異なる配向の官能基を持つ分子の合成が容易なエーテル、すなわち同一分子内に配向の異なる非共有電子対を



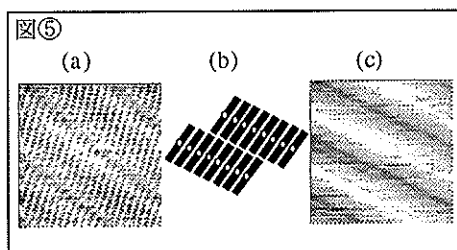
有する2種の酸素原子を持ち、HOPG 吸着時には一方の酸素原子のみが有利な水素結合を形成できると考えられる bis(1-hexadecyloxy)-hexane (diether, 図①) を設計、合成した。もし修飾探針を用いた STM 像におけるコントラストの変化が試料と探針修飾分子間の水素結合に起因するならば、修飾探針を用いた diether の STM 像において分子内の2種類の酸素原子のコントラストの変化に違いが見られると期待される(図②)。

これまでの研究では探針を修飾した分子と試料はそれぞれ、水素結合アクセプター性、ドナー性の官能基を有していた(図③左)。一方、今回は試料として水素結合アクセプターであるエーテルを用いる。そこで今回の系においても先の研究と同様に、修飾探針を用いた STM 像においてコントラストの変化が得られ、エーテル酸素原子を識別できるか調べる目的で、まず HOPG 基盤上に吸着した dihexadecyl ether (図④) を未修飾、および修飾探針により STM 測定を行った。なお探針の修飾は水素結合ドナー性の官能基を持ち、したがってエーテルと水素結合を形成すると期待される 4-mercaptobenzoic acid (4MBA) を用いた(図③右)。



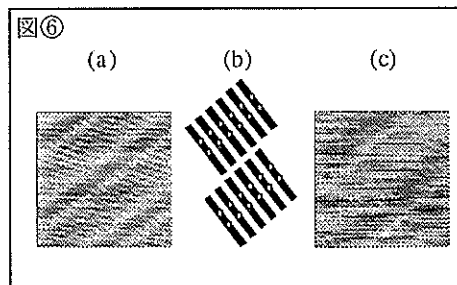
未修飾の探針を用いて測定した dihexadecyl ether の STM 像では、lamella 構造が見られた。(図⑤) この STM 像から予想される dihexadecyl ether の HOPG 上における配列を図⑤中に示す。一方、4MBA

で修飾した探針で観察した STM 像では、未修飾の探針で観察された lamella の間隔とほぼ一致する間隔で、図⑤(a)では見られない明るい筋が図⑤(c)で観察された。未修飾探針を用いたときには測定に用いた探針の総数の約2%の探針で図⑤(c)に見られるようなコントラストの変化が観察されたが、4MBA で修飾した探針を用



いたときには測定に用いた探針の約16%の探針で測定した STM 像でコントラストの変化を観察することができた。したがって、このコントラストの変化は 4MBA で探針を修飾したことに起因していると考えられ、エーテル酸素原子が探針を修飾した 4MBA と水素結合を形成し、そのエーテル酸素原子近傍で探針試料間を流れるトンネル電流が増大してコントラストが変化したものと考えられる。

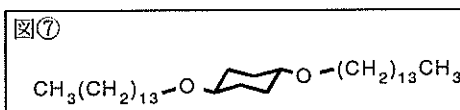
次に、diether の STM 像を未修飾探針と 4MBA で修飾した探針を用いて観察した。未修飾探針を用いて測定した diether の STM 像においても lamella 構造が観察され、この lamella の幅は diether の CPK モデルから予想される値とよく一致している(図⑥(a))。STM 像から予想される diether の HOPG 上での吸着時の配列を図



⑥(b)に示した。4MBA で修飾した探針を用いた STM 像では、明るい筋が観察され、

その間隔は未修飾探針で観察された diether の lamella とほぼ同じ間隔であった (図⑥(c))。dihexadecyl ether の未修飾・4MBA で修飾した探針を用いた STM の測定で得られた知見から、この明るい筋はエーテル酸素原子に対応すると考えられるが、diether 一分子内に存在する 2 種類の酸素原子に対して 1 種類の明るい筋しか観察されなかった。これは、分子内に存在する配向の異なる 2 種の酸素原子のうち、探針を修飾した分子と有利な水素結合を形成できる一方の酸素原子のみが明るいコントラストを与え、他方の酸素原子は有利な水素結合が形成できないために明るいコントラストとして観察されなかったためと考えられる。すなわち、水素結合の結合角依存性により、試料の水素結合性官能基の配向がコントラストの変化の大きさに影響を与えることを示唆している。

現在は、この知見を確かめるために、diether と同様に分子内に 2 つのエーテル酸素原子が存在し、HOPG 吸着時には各々の酸素原子が異なる配向をとると期待される *trans*-1,4-ditetradecyloxycyclohexane (図⑦) を合成し、未修飾・4MBA で修飾した探針を用いて STM による測定を行っている。

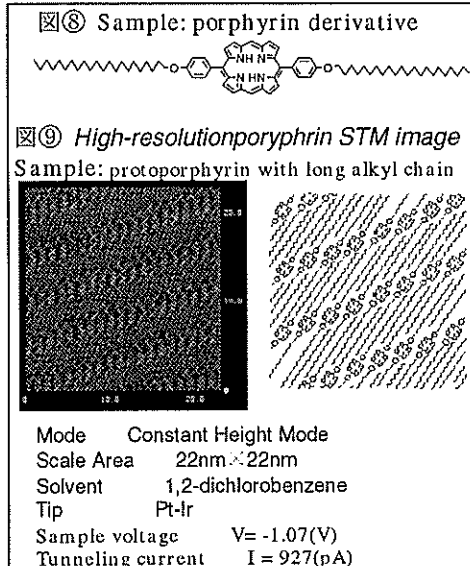


金属配位結合に基づく金属種認識

本研究室ではこれまでに STM 探針を化学修飾することにより、修飾分子と試料分子との水素結合に基づき、水素結合性の官能基の部分にのみトンネル電流の増加が確認できる。このような現象は修飾分子と試料との間の相互作用によりトンネル効果における電子波動関数の重なり具合が変化したことと起因すると考えられる。もしそうだとすると水素結合以外の相互作用においても同様な現象が観測されると考えられることから、今回新

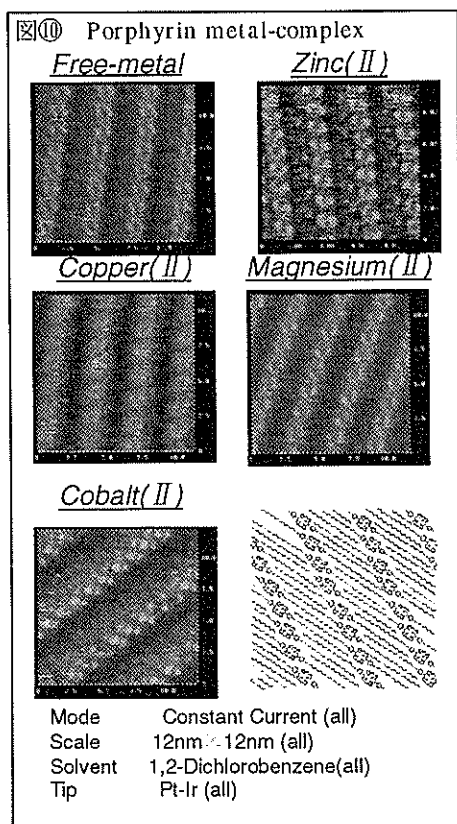
たに配位結合に基づき同様なトンネル電流の変化が観測されないかを検討することにした。もしそのような現象が観測できたなら、STM 探針の化学修飾という方法論が STM 像において化学種を同定するのに一般的かつ有効な手法となりうると考えられる。現在のところ未修飾の探針でのみ検討を行った。

試料としては、様々な金属錯体が合成でき、かつ HOPG 上に強く吸着すると期待できるポルフィリン誘導体 (図⑧) をあたらに合成し用いた。このポルフィリンの有機溶媒 (オクチルベンゼン, 1,2,4-トリクロロベンゼン, 1,2-ジクロロベンゼン) の溶液を劈開した、HOPG 状に滴下し、Pt-Ir 探針で STM 測定を行うと再現性よくその分子膜が観察された。(図⑨) この分子像中のアルキル鎖の長さやポルフィリン環の大きさを CPK モデルによる値と比べるとほぼ一致することが確かめられた。

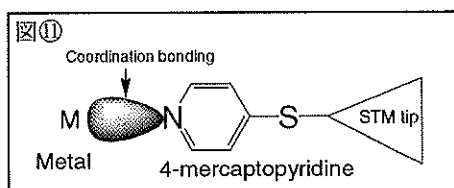


次にこのポルフィリンの銅、亜鉛、コバルト、マグネシウム錯体を合成し、その中心金属を未修飾の探針で STM で測定を行った。ポルフィリン環の部分が高コントラストとしてすべてのポルフィリンおよび金属錯体が観察できたが、中心の金属のコントラストが金属によって異なることがわ

かった。銅錯体は中心金属部が明るいコントラストで観察され、亜鉛、マグネシウム錯体そして金属がないポルフィリンは中心部は暗く観察された。なお銅錯体については、現在中心部が明るく観察されるものと暗く観察されるものの二つのタイプが測定される。(図⑩。なお図⑩中において銅錯体は中心部が暗いもののみを示す)



今後は、4-mercaptopyridine の SAM を修飾した金探針を用いて測定を行う予定である。(図⑪) この物質は中心金属と配位能が高いピリジン基をもつことから、こうした探針と未修飾の探針と比較してポルフィリン中心金属像のコントラストの変化により修飾分子と試料との配位結合の効果について測定する予定である。



3. 研究成果

水素結合供与体で化学修飾を施した探針を用いた場合においても、化学選択性に基づくコントラストが確認できた。ジエーテルを用いた初期データによると化学修飾探針を用いて化学種認識のみならず、分子の形状・配列認識をすることの可能性が見いだされた。さまざまなポルフィリンとポルフィリン金属錯体を合成し、STM で測定した。

4. 今後の課題と発表

こうした化学修飾探針を用いた形状認識の可能性を示すため、様々なタイプの分子を合成し、未修飾・修飾探針で STM 測定をしている。化学修飾探針を用いて官能基の配列を知ることができるということは、異なる化学種の配列を区別するだけできることだけではなく、どのようにして化学種が選択的に認識ができるかという基礎科学的な面でも興味深いところである。また化学修飾探針の可能性を、金属原子や金属結合部位が存在する表面に対しても広げるため、引き続きポルフィリン金属錯体を化学修飾探針で測定している。

5. 発表論文リスト

1. Scanning Tunneling Microscopy Using Chemically Modified Tips. Ito, T.; Buhlmann, P.; Umezawa Y. Anal. Chem., 1998, 70, 255-259.
2. Polypyrrole-Modified Tips for Functional Group Recognition in Scanning Tunneling Microscopy. Ito, T.; Buhlmann, P.; Umezawa Y. Anal. Chem., 1999, 71, 1699-1705.